

明 細 書

熱可塑性エラストマー組成物及びその成形品

技術分野

- [0001] 本発明は、ゴム弾性(圧縮永久歪み)、成形加工性に優れ、鉱物油系軟化剤添加時には特に高歪み下でのオイルブリード性が抑制された非架橋型の熱可塑性エラストマー組成物とその成形品に関する。

背景技術

- [0002] 従来から、柔軟性、ゴム弾性に優れる高分子材料としては、ゴム材料のほか、熱可塑性エラストマー組成物が広く用いられている。

エチレンとプロピレンなどの α -オレフィンとの共重合体とオレフィン樹脂から得られる動的架橋型熱可塑性エラストマーは、柔軟性があり、ゴムの性質に優れているうえ、加硫工程が不要であるため、通常の熱可塑性樹脂の成形方法である射出成形、異形押出成形、カレンダー加工、ブロー成形等により成形品を得ることができる。そのため、近年、省エネルギー、省資源、リサイクルといった観点から自動車部品、工業用品、電気電子部品、建材等に加硫ゴムや塩化ビニル樹脂の代替材用途として需要が拡大している。

しかしながら、製造プロセスが複雑であること、使用できる架橋剤が高価であることや、使用する架橋剤などによる汚染のために用途が限られるなど解決すべき課題を多く抱えている。

- [0003] そこで、エチレン・ α -オレフィン系共重合体からなるマトリックス中において、結晶性ポリエチレン系樹脂及び共役ジエン系ブロック共重合体が3次元網目構造を有したオレフィン系の非架橋熱可塑性エラストマーも開発されている(例えば、特許文献1参照)。この熱可塑性エラストマーは、通常の非架橋熱可塑性エラストマーと比較すれば、圧縮による永久歪みが格段に改善されている。しかしながら、このようなオレフィン系の非架橋熱可塑性エラストマー組成物でも、圧縮による永久歪みは未だ充分満足できるものではなかった。

また、軟化剤添加時には、特に高温かつ圧縮条件下においては、非架橋熱可塑

性エラストマー組成物からオイルブリードするという課題があった。

特許文献1: WO01/064784号公報

発明の開示

- [0004] 本発明は、上述のような従来の問題点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、ゴム弾性(圧縮永久歪み)、機械的強度、成形加工性に優れ、鉱物油系軟化剤添加時にはオイルブリード性が抑制された非架橋型の熱可塑性エラストマー組成物とその成形品を提供することにある。
- [0005] 本発明によれば、(A1)エチレン・ α -オレフィン系共重合体20〜90質量部、
(B)結晶性ポリエチレン系樹脂1〜40質量部、
(C)両末端が1, 2-ビニル結合含量25%以下の共役ジエン重合体ブロックであり、中間ブロックが1, 2-ビニル結合含量25%を超える共役ジエン重合体ブロックであるブロック共重合体を水素添加してなる水添ブロック共重合体(以下、第一の水添ブロック共重合体ということがある。)1〜30質量部、及び
(D)少なくとも2つの(1)ビニル芳香族重合体ブロック、及び少なくとも1つの(2)共役ジエン重合体ブロック、またはビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物との共重合体ブロックとを含有するブロック共重合体を水素添加してなる水添ブロック共重合体(以下、第二の水添ブロック共重合体ということがある。)1〜40質量部[但し、(A1)、(B)、(C)及び(D)の合計量100質量部]に対し、
(E1)鉱物油系軟化剤0〜400質量部
を含有してなる熱可塑性エラストマー組成物、が提供される。
- また、本発明によれば、(X) (A2)エチレン・ α -オレフィン系共重合体20〜80質量%及び(E2)鉱物油系軟化剤20〜80質量%[但し、(A2) + (E2) = 100質量%]からなる油展ゴム20〜90質量部、
(B)結晶性ポリエチレン系樹脂1〜40質量部、
(C)両末端が1, 2-ビニル結合含量25%以下の共役ジエン重合体ブロックであり、中間ブロックが1, 2-ビニル結合含量25%を超える共役ジエン重合体ブロックであるブロック共重合体を水素添加してなる水添ブロック共重合体(第一の水添ブロック共重合体)1〜30質量部、及び

(D)少なくとも2つの(1)ビニル芳香族重合体ブロック、及び少なくとも1つの(2)共役ジエン重合体ブロック、またはビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物との共重合体ブロックとを含有するブロック共重合体を水素添加してなる水添ブロック共重合体(第二の水添ブロック共重合体)1〜40質量部[但し、(X)、(B)、(C)及び(D)の合計量100質量部]に対し、

(E1)鉱物油系軟化剤0〜300質量部

を含有してなる熱可塑性エラストマー組成物、が提供される。

[0006] 上記熱可塑性エラストマー組成物においては、動的に熱処理されてなることが好ましい。上記熱可塑性エラストマー組成物は、さらに結晶性ポリプロピレンを含有することが好ましい。

また、本発明の熱可塑性エラストマー組成物においては、前記(A1)及び(A2)エチレン・ α -オレフィン系共重合体が、デカリン溶媒中135℃で測定したときの極限粘度 $[\eta]$ 3.5〜6.8dl/gであることが好ましく、また、前記(C)第一の水添ブロック共重合体が、両末端ブロックと中間ブロックの合計を100質量部とした場合に、両末端ブロックが5〜90質量部、中間ブロックが10〜95質量部であり、水素添加前に含まれる共役ジエン部分の二重結合の少なくとも80%が飽和され、数平均分子量が5万〜70万であることが好ましい。

[0007] さらに、本発明においては、前記(D)第二の水添ブロック共重合体が、(F)ビニル芳香族化合物からなる重合体ブロックと、(G)イソプレンとブタジエン由来の構造単位からなる、鎖中の不飽和結合の80%以上が水素添加された重合体ブロック及び／又は(H)ブタジエンからなる、鎖中の不飽和結合の80%以上が水素添加された重合体ブロックで構成され、(F)−(G)−(F)型、もしくは(F)−(H)−(F)型水添ブロック共重合体であることが好ましい。

また、本発明によれば、上記の熱可塑性エラストマー組成物を成形してなる成形品が提供される。

[0008] 本発明の熱可塑性エラストマー組成物及びその成形品は、架橋剤を用いない熱可塑性エラストマー組成物とその成形品であるので、架橋剤の臭気・汚染がなく、しかもゴム弾性(圧縮永久歪み)、機械的強度、成形加工性に優れ、更に鉱物油系軟化剤

の添加時にはオイルブリード性が抑制されたものであるという優れた効果を奏する。

発明を実施するための最良の形態

[0009] 以下、本発明の実施の形態を具体的に説明する。

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、第一の実施形態では、(A1)エチレン・ α -オレフィン系共重合体、(B)結晶性ポリエチレン系樹脂、(C)第一の水添ブロック共重合体、(D)第二の水添ブロック共重合体、及び(E1)鉱物油系軟化剤を含有するものであり、また、第二の実施形態では、(X)油展ゴム、(B)結晶性ポリエチレン系樹脂、(C)第一の水添ブロック共重合体、(D)第二の水添ブロック共重合体、及び(E1)鉱物油系軟化剤を含有するものである。

そして、これらの熱可塑性エラストマー組成物は、好ましくは、動的に熱処理されてなるものである。

[0010] 以下、各構成要素ごとにさらに具体的に説明する。

(A; A1, A2)エチレン・ α -オレフィン系共重合体:

エチレン・ α -オレフィン系共重合体(A) (以下、単に「EAO系共重合体(A)」ともいう。)は、エチレンと、エチレンを除く炭素数が3〜10の α -オレフィンを主成分とする共重合体である。このEAO共重合体に含まれるエチレンと α -オレフィンの合計を100モル%とした場合に、エチレン含有量は50〜90モル%であることが好ましい。エチレン含有量が90モル%を超えて含有されると柔軟性が不足し易く、一方、50モル%未満であると機械的強度が不足し易く好ましくない。

[0011] ここで、炭素数が3〜10の α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-ペンテン-1、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセンなどを挙げることができる。中でも、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンが好ましく、プロピレン、1-ブテンがさらに好ましい。これらの化合物は、1種単独で又は2種以上を組合わせて用いることができる。炭素数が10以下の α -オレフィンを用いると、この α -オレフィンとそれ以外の単量体との共重合性が良好となる。

α -オレフィン由来の構成単位がEAO系共重合体(A)中に占める構成割合は、5〜50モル%であることが好ましく、より好ましくは10〜45モル%、特に好ましくは15〜40モル%である。 α -オレフィン由来の構成単位の構成割合が5モル%未満であ

る場合には、熱可塑性エラストマーとして必要なゴム弾性を得ることが困難となることがある。一方、 α -オレフィン由来の構成単位の構成割合が50モル%を超える場合には、得られるエラストマーは耐久性が低いものとなることがある。

[0012] さらに、非共役ジエンが必要に応じてEAO系共重合体(A)中に、0〜10モル%含有されてもよい。この共役ジエンの構成割合が10モル%を超える場合には、得られるエラストマーは耐久性が低いものとなることがある。

非共役ジエンの具体例としては、1, 4-ヘキサジエン、1, 6-ヘキサジエン、1, 5-ヘキサジエンなどの直鎖の非環状ジエン、5-メチル-1, 4-ヘキサジエン、3, 7-ジメチル-1, 6-オクタジエン、5, 7-ジメチルオクタ-1, 6-ジエン、3, 7-ジメチル-1, 7-オクタジエン、7-メチルオクタ-1, 6-ジエン、ジヒドロミルセンなどの分岐連鎖の非環状ジエン、テトラヒドロインデン、メチルテトラヒドロインデン、ジシクロペンタジエン、ビシクロ[2. 2. 1]-ヘプタ-2, 5-ジエン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-プロペニル-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、5-シクロヘキシリデン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネンなどの脂環式ジエンなどを挙げることができる。

これらの化合物は、1種単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

また、上記の非共役ジエンのうち好ましいものとしては、1, 4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネンなどを挙げることができる。

[0013] これらのEAO系共重合体(A)のデカリン溶媒中135℃で測定した場合の極限粘度 $[\eta]$ が3. 5dl/g以上(好ましくは4. 0dl/g以上、より好ましくは4. 3dl/g以上)である。この極限粘度が3. 5dl/g未満であると熱可塑性エラストマー組成物のゴム弾性が低下する傾向にあり、一方、6. 8dl/gを超えると成形加工性が低下する傾向にあり好ましくない。

[0014] 本発明においては、EAO系共重合体(A)として、上記二元共重合体及び上記三元共重合体等のほか、これらの重合体の有する水素原子の一部が塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子に置換されているハロゲン化共重合体や、塩化ビニル、酢酸ビニル、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸の誘導体[(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリルアミド等]、マレイン酸、マレイン酸の誘導体(無

水マレイン酸、マレイミド、マレイン酸ジメチル等)、共役ジエン(ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等)等の不飽和モノマーを上記二元共重合体、上記三元共重合体及びハロゲン化共重合体等に対してグラフト重合したグラフト共重合体等を用いることもできる。これらの共重合体は1種単独であるいは2種以上を併用することができる。

- [0015] なお、本発明に係る第一の形態において用いられるEAO系共重合体(A1)は、第二の形態では、EAO系共重合体(A2)に鉱物油系軟化剤(E2)が添加されてなる油展ゴム(X)に置き換わって用いられる。

このように、EAO系共重合体(A1)の代わりに油展ゴム(X)を用いた場合には、本発明の熱可塑性エラストマー組成物を製造する上で取り扱いが容易となる。

また、油展ゴム(X)において、EAO系共重合体(A2)と鉱物油系軟化剤(E2)の配合割合は、それぞれが20〜80質量%であり、好ましくは25〜75質量%、より好ましくは30〜70質量%である。

- [0016] 上記EAO系共重合体(A)は、例えば、チーグラ―・ナツタ触媒と、可溶性バナジウム化合物と、有機アルミニウム化合物とを含む溶媒からなる触媒の存在下で、エチレン、 α -オレフィン及び非共役ジエンを、必要に応じて分子量調節剤として水素を供給しつつ重合する方法等の、中・低圧法による重合方法により得ることができる。また、その重合は気相法(流動床又は攪拌床)、液相法(スラリー法又は溶液法)によって行うことができる。

- [0017] 上記可溶性バナジウム化合物としては、例えば、 VOCl_3 及び VCl_4 の少なくとも一方とアルコールとの反応生成物を用いることが好ましい。アルコールとしては、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*t*-ブタノール、*n*-ヘキサノール、*n*-オクタノール、2-エチルヘキサノール、*n*-デカノール及び*n*-ドデカノール等を用いることができるが、これらのうち、炭素数3〜8のアルコールが好ましく用いられる。

- [0018] また、上記有機アルミニウム化合物としては、例えば、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-*n*-ヘキシルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジイソブチルアルミニウムモノクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルア

ルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジクロリド、トリメチルアルミニウムと水との反応生成物であるメチルアルミノキサン等が挙げられる。これらのうち、特にエチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリドとトリイソブチルアルミニウムとの混合物、トリイソブチルアルミニウムとブチルアルミニウムセスキクロリドとの混合物が好ましく用いられる。

更に、上記溶媒としては、炭化水素が好ましく用いられ、これらのうち、特にn-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、イソオクタン、シクロヘキサンが好ましく用いられる。これらは1種単独であるいは2種以上を併用することができる。

[0019] なお、EAO系共重合体(A1)および油展ゴム(X)の形態としては、パール、クラム、ペレット、粉体(パール粉碎品を含む)のいずれの形態であつてもよい。

[0020] (B)結晶性ポリエチレン系樹脂:

上記結晶性ポリエチレン系樹脂(B)は、エチレンを主構成成分とし、このエチレン含有量は90〜100モル%である。また、この結晶性ポリエチレン系樹脂(B)の結晶化度は、10%以上であることが好ましい。結晶化度が10%未満の場合、熱可塑性エラストマー組成物の機械的強度が劣る傾向にある。さらに、示差走査熱量計(DSC)による結晶の融解ピークが100℃以上であることが好ましい。融解ピークが100℃未満の場合、熱可塑性エラストマー組成物の耐熱性や圧縮永久歪みが劣る傾向にある。

[0021] この結晶性ポリエチレン系樹脂(B)としては、ポリエチレン、エチレン含有量が90モル%以上であり、プロピレン、ブテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1などの炭素数が3〜6である α -オレフィンとの共重合体などを挙げることができる。なお、このうちポリエチレンは、高圧法および低圧法のいずれの方法により得られた樹脂であつてもよい。これらは、2種以上が混合されていてもよい。

[0022] (C)第一の水添ブロック共重合体:

第一の水添ブロック共重合体(C)は、両末端が1, 2-ビニル結合含量25%以下の共役ジエン重合体ブロック(以下、Aブロックともいう)であり、中間ブロックが1, 2-ビニル結合含量25%を超える共役ジエン重合体ブロック(以下、Bブロックともいう)で

あるブロック共重合体を水素添加してなるものであるが、AブロックとBブロックの合計を100質量部とした場合に、Aブロックが5〜90質量部、Bブロックが10〜95質量部であり、水素添加前に含まれる共役ジエン部分の二重結合の少なくとも80%が飽和され、数平均分子量が5万〜70万のものであることが好ましい。

[0023] 上記の好ましい共役ジエン系ブロック共重合体(C)は、両末端にAブロックを備え、2つのAブロックの間にBブロックを備える共重合体(A-B-A型ブロック共重合体)を水素添加することにより得られるブロック共重合体である。すなわち、AブロックおよびBブロックの各ブロックは水素添加前のブロックである。共役ジエン系ブロック共重合体(C)中のAブロックおよびBブロックの合計を100質量%とした場合の各ブロックの含有量は、Aブロックが5〜90質量%(より好ましくは10〜80質量%)であることが好ましい。Aブロックが5質量%未満(Bブロックが95質量%を超える)であると、マトリックスとなるEAO系共重合体(1)に対して相対的に十分な結晶性を呈し難く、3次元網目構造を形成し難くなる。一方、90質量%(Bブロックが10質量%未満)を超えると、過度に硬度が上昇し好ましくない。

[0024] 上記Aブロックは、ブタジエンを主成分(Aブロック全体の90質量%以上、好ましくは95質量%以上)とする1, 3-ブタジエン重合体ブロックである。また、Aブロックの1, 2-ビニル結合含有量は25%未満(より好ましくは20%以下、さらに好ましくは15%以下)であることが好ましい。Aブロックの1, 2-ビニル結合含有量が25%以上であると、水素添加後の結晶の融点の降下が著しく、機械的強度が低下し易い。このAブロックの数平均分子量は、25, 000〜630, 000(より好ましくは100, 000〜480, 000)であることが好ましい。共役ジエン系ブロック共重合体(C)中においては、Aブロックは水素添加されて、低密度ポリエチレンに類似の構造を示す。

[0025] 上記Bブロックは、共役ジエン化合物を主成分(Bブロック全体の50質量%以上、好ましくは60質量%以上)とする共役ジエン重合体ブロックである。この共役ジエン化合物としては、1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、2-メチル-1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、4, 5-ジエチル-1, 3-オクタジエン、3-ブチル-1, 3-オクタジエン、クロロプレンなどが挙げられる。中でも、1, 3-ブタジエン、イソプレン、1, 3-ペンタジエンを使用することが好

ましく、1, 3-ブタジエンを使用することが特に好ましい。Bブロックは、これらの2種以上から構成されていてもよい。

[0026] また、Bブロックの1, 2-ビニル結合含有量は、25%を超え(より好ましくは30-95%、さらに好ましくは35-90%)であることが好ましい。25%以下では樹脂状の性状となり柔軟性が低下し易い。さらに、Bブロックに含有される1, 2-ビニル結合含有量は、Aブロックの1, 2-ビニル結合含有量を超える。1, 2-ビニル結合含有量がAブロックを下回ると、本発明に用いられる熱可塑性エラストマー組成物の柔軟性が低下し易い。このBブロックの数平均分子量は、5, 000-650, 000であることが好ましく、より好ましくは20, 000-540, 000である。

[0027] さらに、Bブロック中にビニル芳香族重合体ブロックを含有する場合、ビニル芳香族重合体ブロックの含有量は、Bブロック全体を100質量%とした場合に、35質量%以下(より好ましくは30質量%以下、さらに好ましくは25質量%以下)であることが好ましい。ビニル芳香族重合体ブロックを含有させることによりガラス転移温度が上昇し、低温特性および柔軟性が低下し易い。このBブロックは、水素添加によりゴム状のエチレン・ブテン-1共重合体ブロックあるいはビニル芳香族化合物・エチレン・ブテン-1共重合体と類似の構造を示す重合体ブロックとなる。

[0028] ビニル芳香族化合物としては、スチレン、tert-ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-エチルスチレン、ジビニルベンゼン、1, 1-ジフェニルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、N, N-ジエチル-p-アミノエチルスチレン、ビニルピリジン等が挙げられる。この中で、スチレンが好ましい。

[0029] また、水素添加後に得られる共役ジエン系ブロック共重合体(C)に含まれる二重結合は、水素添加前の全ての二重結合の少なくとも80%(より好ましくは90%、さらに好ましくは95-100%)が飽和されていることが好ましい。80%未満では熱安定性および耐久性が低下し易い。共役ジエン系ブロック共重合体(C)の数平均分子量は、50, 000-700, 000(より好ましくは100, 000-600, 000)であることが好ましい。50, 000未満では耐熱性、強度、流動性および加工性が低下し易く、一方、700, 000を超えると流動性、加工性および柔軟性が低下し易い。

[0030] 共役ジエン系ブロック共重合体(C)は、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オ

クタン等の脂肪族炭化水素溶媒、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素溶媒、又はベンゼン、キシレン、トルエン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素溶媒等の不活性有機溶媒中、ビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物、又はビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物とこれらと共重合可能な他の単量体を、有機アルカリ金属化合物を重合開始剤としてリビングアニオン重合することにより得ることができ、このブロック共重合体(以下「水添前重合体」ともいう)を水素添加することにより、本発明の水添ジエン系共重合体を容易に得ることができる。

- [0031] 重合開始剤である有機アルカリ金属化合物としては、有機リチウム化合物、有機ナトリウム化合物等が挙げられ、特にn-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム等の有機リチウム化合物が好ましい。

有機アルカリ金属化合物の使用量については特に限定はなく、必要に応じて種々の量を使用できるが、通常はモノマー100質量%当たり0.02〜15質量%の量で、好ましくは0.03〜5質量%の量で用いられる。

- [0032] また、重合温度は、一般に−10〜150℃、好ましくは0〜120℃である。更に、重合系の雰囲気は窒素ガス等の不活性ガスをもって置換することが望ましい。重合圧力は、上記重合範囲でモノマー及び溶媒を液相に維持するに十分な圧力の範囲で行えばよく、特に限定されるものではない。

- [0033] また、ビニル芳香族化合物及び共役ジエン化合物を含有する共重合ブロックを重合する過程において、それら化合物の単量体を重合系に投入する方法としては特に限定されず、一括、連続的、間欠的、又はこれらを組み合わせた方法が挙げられる。更には、ビニル芳香族化合物及び共役ジエン化合物を含有する共重合ブロックを重合させるときの、その他の共重合成分の添加量、極性物質の添加量、重合容器の個数と種類等、及び上記単量体の投入方法は、得られる水添ジエン系共重合体、その組成物、該組成物の成形体等の物性が好ましくなるよう選べばよい。

- [0034] 本発明の水添前重合体は、上記の方法でブロック共重合体を得た後、カップリング剤を使用して共重合体分子鎖がカップリング残基を介した共重合体であってもよい。

- [0035] 使用されるカップリング剤として、例えばジビニルベンゼン、1, 2, 4-トリビニルベン

ゼン、エポキシ化1, 2-ポリブタジエン、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、ベンゼン-1, 2, 4-トリイソシアナート、シュウ酸ジエチル、マロン酸ジエチル、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジオクチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、テレフタル酸ジエチル、炭酸ジエチル、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、1, 4-ビス(トリクロロメチル)ベンゼン、トリクロロシラン、メチルトリクロロシラン、ブチルトリクロロシラン、テトラクロロシラン、(ジクロロメチル)トリクロロシラン、ヘキサクロロジシラン、テトラエトキシシラン、テトラクロロスズ、1, 3-ジクロロ-2-プロパノンなどが挙げられる。この中で、ジビニルベンゼン、エポキシ化1, 2-ポリブタジエン、トリクロロシラン、メチルトリクロロシラン、テトラクロロシランが好ましい。

[0036] 本発明の水添ジエン系共重合体は、上記のようにして得られたブロック共重合体を部分的又は選択的に水添して得られるものである。この水添の方法、反応条件については特に限定はなく、通常は、20〜150℃、0.1〜10MPaの水素加圧下、水添触媒の存在下で行われる。

[0037] この場合、水添率は、水添触媒の量、水添反応時の水素圧力、又は反応時間等を変えることにより任意に選定することができる。水添触媒として通常は、元素周期表Ib、IVb、Vb、VIb、VIIb、VIII族金属のいずれかを含む化合物、例えば、Ti、V、Co、Ni、Zr、Ru、Rh、Pd、Hf、Re、Pt原子を含む化合物を用いることができる。具体的には、例えば、Ti、Zr、Hf、Co、Ni、Pd、Pt、Ru、Rh、Re等のメタロセン系化合物、Pd、Ni、Pt、Rh、Ru等の金属をカーボン、シリカ、アルミナ、ケイソウ土等の担体に担持させた担持型不均一系触媒、Ni、Co等の金属元素の有機塩又はアセチルアセトン塩と有機アルミニウム等の還元剤とを組み合わせた均一系チーグラ型触媒、Ru、Rh等の有機金属化合物又は錯体、及び水素を吸蔵させたフラーレンやカーボンナノチューブ等が挙げられる。この中で、Ti、Zr、Hf、Co、Niのいずれかを含むメタロセン化合物は、不活性有機溶媒中、均一系で水添反応できる点で好ましい。更に、Ti、Zr、Hfのいずれかを含むメタロセン化合物が好ましい。特にチタノセン化合物とアルキルリチウムとを反応させた水添触媒は安価で工業的に特に有用な触媒であるので好ましい。なお、上記水添触媒は1種のみ用いてもよく、又は2種以上を併用することもできる。水添後は、必要に応じて触媒の残渣を除去し、又はフェノール

系又はアミン系の老化防止剤を添加し、その後、水添ジエン系共重合体溶液から本発明の水添ジエン系共重合体を単離する。水添ジエン系共重合体の単離は、例えば、水添ジエン系共重合体溶液にアセトン又はアルコール等を加えて沈殿させる方法、水添ジエン系共重合体溶液を熱湯中に攪拌下投入し、溶媒を蒸留除去する方法等により行うことができる。

[0038] なお、共役ジエン系ブロック共重合体(C)の水素添加前の共役ジエン系ブロック共重合体は、複数のA-B-A型のブロック共重合体がカップリング剤残基を介して連結されて含有されてもよい。すなわち、 $[A-B-A-X]_n-(A-B-A)$ [ただし、 n は2〜4の整数、 X はカップリング剤残基を示す]であってもよい。さらに、水素添加前のブロック共重合体は、カップリング剤残基が、AブロックおよびBブロックに対して分子量が十分に小さく、共役ジエン系ブロック共重合体(C)の結晶性に影響しない範囲であれば $[A-B-X]_n-(B-A)$ [ただし、 n は2〜4の整数、 X はカップリング剤残基を示す]であってもよい。すなわち、相対的に小さなカップリング剤残基を略して記載した場合に、 $[A-B]_n-A$ であってもよい。

[0039] また、共役ジエン系ブロック共重合体(C)は、官能基で変性された変性ブロック重合体であってもよい。この官能基としては、カルボキシル基、酸無水物基、ヒドロキシル基、エポキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、イソシアネート基、スルホニル基およびスルホネート基の群から選ばれる少なくとも1種を使用することができる。

変性方法は、公知の方法を使用することができる。

この変性ブロック重合体中の官能基の含有量は、ブロック重合体を構成する構成単位全体を100モル%とした場合に、0.01〜10モル% (より好ましくは0.1〜8モル%、さらに好ましくは0.15〜5モル%) であることが好ましい。

官能基を導入するために使用できる好ましい単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アリルグリシジルエーテル、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、メタクリル酸ジメチルアミノエチルなどを挙げることができる。

[0040] (D) 第二の水添ブロック共重合体:

第二の水添ブロック共重合体(D)は、少なくとも2つの(1)ビニル芳香族重合体ブロック、及び少なくとも1つの(2)共役ジエン重合体ブロック、またはビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物との共重合体ブロックとを含有するブロック共重合体を水素添加してなる水添ブロック共重合体である。例えば、ビニル芳香族単量体の重合体ブロックと共役ジエン単量体の重合体ブロックとからなるブロック共重合体、ビニル芳香族単量体の重合体ブロックと共役ジエン単量体及びビニル芳香族単量体のランダム共重合体とからなるブロック共重合体、共役ジエン単量体の重合体ブロックと共役ジエン単量体及びビニル芳香族単量体の共重合体ブロックとからなるブロック共重合体、共役ジエン単量体の重合体ブロックとビニル芳香族単量体及び共役ジエン単量体からなりビニル芳香族単量体が漸増するテーパー状ブロックとからなるブロック共重合体、共役ジエン単量体及びビニル芳香族単量体のランダム共重合体ブロックとビニル芳香族単量体及び共役ジエン単量体からなりビニル芳香族単量体が漸増するテーパー状ブロックとからなるブロック共重合体の水素添加物などを挙げることができる。

[0041] ビニル芳香族化合物としては、スチレン、tert-ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-エチルスチレン、ジビニルベンゼン、1, 1-ジフェニルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、N, N-ジエチル-p-アミノエチルスチレン、ビニルピリジン等を挙げることができる。この中で、スチレンが好ましい。

共役ジエン化合物としては、1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、2-メチル-1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、4, 5-ジエチル-1, 3-オクタジエン、3-ブチル-1, 3-オクタジエン、クロロプレンなどが挙げられる。中でも、1, 3-ブタジエン、イソプレン、1, 3-ペンタジエンを使用することが好ましい。

上記の(1)ビニル芳香族重合体ブロックとしては、スチレンブロックが好ましい。

上記の(2)共役ジエン重合体ブロックとしては、ブタジエンブロック、イソプレンブロック、ブタジエンとイソプレンのランダム共重合体ブロックが好ましい。また、ブタジエンブロックとイソプレンブロックとを併有するものも好ましい。

[0042] 第二の水添ブロック共重合体(D)は、公知の方法によって容易に製造することがで

き、例えば特開平2-36244号公報に記載されるように、共役ジエン及びビニル芳香族化合物をリビングアニオン重合すればよい。

[0043] リビングアニオン重合に際して、通常は有機リチウム化合物、有機ナトリウム化合物などの開始剤が用いられ、例えばn-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウムなどのアルキルリチウムが好ましい。炭化水素系溶媒としては、例えばヘキサン、ヘプタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、2-メチルブテン-1、2-メチルブテン-2などが挙げられる。リビングアニオン重合の方式は、バッチ式であっても連続式であってもよく、重合温度は通常0-120℃の範囲である。

[0044] なお、上記のリビングアニオン重合に際して、例えばエーテル、3級アミンやナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属のアルコキシド、フェノキシド、スルホン酸塩などを併用し、その種類や使用量などを適宜選択することによって、得られる水添ブロック共重合体における側鎖にオレフィン性不飽和結合を有する共役ジエン単位の数と全共役ジエン単位の数に対する割合を容易に制御することができる。

[0045] さらに、重合の終了直前に多官能のカップリング剤または架橋剤を添加してカップリング反応または架橋させることによって、重合体の分子量を大きくすることもできる。かかるカップリング剤としては、例えばジビニルベンゼン、1, 2, 4-トリビニルベンゼン、エポキシ化1, 2-ポリブタジエン、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、ベンゼン-1, 2, 4-トリイソシアナート、シュウ酸ジエチル、マロン酸ジエチル、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジオクチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、テレフタル酸ジエチル、ピロメリット酸ジアンヒドリド、炭酸ジエチル、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、1, 4-ビス(トリクロロメチル)ベンゼン、トリクロロシラン、メチルトリクロロシラン、ブチルトリクロロシラン、テトラクロロシラン、(ジクロロメチル)トリクロロシラン、ヘキサクロロジシラン、テトラエトキシシラン、テトラクロロスズ、1, 3-ジクロロ-2-プロパノン等を挙げることができる。この中で、ジビニルベンゼン、エポキシ化1, 2-ポリブタジエン、トリクロロシラン、メチルトリクロロシラン、テトラクロロシランが好ましい。架橋剤としてはジビニルベンゼン、アジピン酸ジエステル、エポキシ化液状ブタジエン、エポキシ化大豆油、エポキシ化亜麻仁油、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネ

ート、1, 2, 4-ベンゼントリイソシアネートなどを挙げるができる。

[0046] 第二の水添ブロック共重合体(D)は、例えば特開平2-36244号公報に記載されるように、少なくとも2つの(1)ビニル芳香族重合体ブロック、及び少なくとも1つの(2)共役ジエン重合体ブロック、またはビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物との共重合体ブロックとを含有するブロック共重合体を、炭化水素系溶媒中で水添触媒の存在下に水素圧1-100kg/cm²、温度-10-150℃で反応させればよい。

[0047] 水添触媒としては、元素周期表Ib、IVb、Vb、VIb、VIIb、VIII族金属のいずれかを含む化合物、例えば、Ti、V、Co、Ni、Zr、Ru、Rh、Pd、Hf、Re、Pt原子を含む化合物を用いることができる。具体的には、例えば、Ti、Zr、Hf、Co、Ni、Pd、Pt、Ru、Rh、Re等のメタロセン系化合物、Pd、Ni、Pt、Rh、Ru等の金属をカーボン、シリカ、アルミナ、ケイソウ土等の担体に担持させた担持型不均一系触媒、Ni、Co等の金属元素の有機塩又はアセチルアセトン塩と有機アルミニウム等の還元剤とを組み合わせた均一系チーグラ型触媒、Ru、Rh等の有機金属化合物又は錯体、及び水素を吸蔵させたフラーレンやカーボンナノチューブ等を挙げるができる。この中で、Ti、Zr、Hf、Co、Niのいずれかを含むメタロセン化合物は、不活性有機溶媒中、均一系で水添反応できる点で好ましい。更に、Ti、Zr、Hfのいずれかを含むメタロセン化合物が好ましい。特に、チタノセン化合物とアルキルリチウムとを反応させた水添触媒は安価で工業的に特に有用な触媒であるので好ましい。なお、上記水添触媒は1種のみ用いてもよく、2種以上を併用することもできる。水添後は、必要に応じて触媒の残渣を除去し、又はフェノール系又はアミン系の老化防止剤を添加し、その後、水添ジエン系共重合体溶液から水添ジエン系共重合体を単離する。水添ジエン系共重合体の単離は、例えば、水添ジエン系共重合体溶液にアセトン又はアルコール等を加えて沈殿させる方法、水添ジエン系共重合体溶液を熱湯中に攪拌下投入し、溶媒を蒸留除去する方法等により行うことができる。

[0048] 第二の水添ブロック共重合体(D)においては、少なくとも2つの(1)ビニル芳香族重合体ブロック、及び少なくとも1つの(2)共役ジエン重合体ブロック、またはビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物との共重合体ブロックとを含有するブロック共重合体中の共役ジエン単位に含まれる側鎖もしくは主鎖中のオレフィン性不飽和結合が

水添され、水添ブロック共重合体を得られるが、かかる水添ブロック共重合体における水添率は70%以上であることが好ましい。ここで、水添率とは、水添前の共役ジエン単位の側鎖もしくは主鎖中のオレフィン性不飽和結合の数に対する、水添された側鎖もしくは主鎖中のオレフィン性不飽和結合の数の割合を示す値であって、より好ましくは90%以上、特に好ましくは95%以上である。かかる水添ジエン系重合体は架橋されていてもよい。水添ジエン系重合体の架橋は従来公知の方法によって行うことができる。

- [0049] 30℃、水添ブロック共重合体5質量%のトルエン溶剤中における溶液粘度は、5mPa・s以上が好ましく、より好ましくは10mPa・s以上である。

トルエン溶液粘度は、分子量の代用指標であり、30℃、水添ブロック共重合体5質量%のトルエン溶液粘度が5mPa・s未満の場合は、熱可塑性エラストマー組成物の機械的強度が低下する傾向にある。

- [0050] 第二の水添ブロック共重合体(D)の具体例としては、水添スチレン-ブタジエンブロック共重合体、水添スチレン-イソプレンブロック共重合体、水添スチレン-ブタジエン-イソプレンブロック共重合体、水添ブタジエンブロック共重合体などを挙げることができ、この中で、水添スチレン-ブタジエンブロック共重合体、水添スチレン-ブタジエン-イソプレンブロック共重合体が好ましい。

このような水添ジエン系重合体の市販品としては、クラレ社製のセプトン(商品名)(好ましいグレードは、水添スチレン-ブタジエン-イソプレンブロック共重合体としては、4044, 4055, 4077であり、水添スチレン-ブタジエンブロック共重合体としては、8007, 8004, 8006)およびハイブラー(商品名)、旭化成社製のタフテック(商品名)(好ましいグレードは、H1052, H1031, H1041, H1051, H1062, H1943, H1913, H1043, H1075, JT-90P)、JSR社製のダイナロン(商品名)(好ましいグレードは、水添スチレン-ブタジエンブロック共重合体として、8600, 8900)、クレイトンポリマーズ社製のクレイトン(商品名)(好ましいグレードは、水添スチレン-ブタジエンブロック共重合体としては、G1650, G1651, G1652, G1657)などを挙げることができる。

- [0051] 上記(A1)～(D)又は(X)～(D)各成分の配合割合：

上記(A1)～(D)又は(X)～(D)各成分の配合割合については、それぞれ(A1)、(B)、(C)及び(D)の合計量100質量部、又は(X)、(B)、(C)及び(D)の合計量100質量部に対して、(A1)成分、(X)成分の配合量はともに20～90質量部で、好ましくは25～85質量部、より好ましくは30～80質量部である。同様に、結晶性ポリエチレン系樹脂(B)の配合量は1～40質量部で、好ましくは3～35質量部、より好ましくは5～30質量部である。第一の水添ブロック共重合体(C)の配合量は1～30質量部で、好ましくは3～25質量部、より好ましくは5～20質量部である。第二の水添ブロック共重合体(D)の配合量は1～40質量部で、好ましくは3～35質量部、より好ましくは5～30質量部である。(A1)～(D)又は(X)～(D)各成分の配合割合が上記の範囲外になると、ゴム弾性、柔軟性、成形加工性、軟化剤添加時にはオイルブリード性が悪化する傾向にある。

[0052] (E; E1, E2) 鉱物油系軟化剤:

本発明の熱可塑性エラストマー組成物には鉱物油系軟化剤を添加してもよい。

本発明において用いられる鉱物油系軟化剤としては、一般に、芳香族環、ナフテン環、及びパラフィン鎖の三者の混合物であって、パラフィン鎖の炭素数が全炭素数中の50%以上を占めるものがパラフィン系オイル、ナフテン環の炭素数が全炭素数中の30～45%のものがナフテン系オイル、芳香族環の炭素数が全炭素数中の30%以上のものが芳香族系オイル、とそれぞれ分類されているが、本発明においては、パラフィン系のものが好ましく、特に水添パラフィン系のものが好ましい。

また、重量平均分子量は300～2,000、特には500～1,500の分子量を有するもの、40℃の動粘度が20～800cSt、特には50～600cStであるもの、流動点が-40～0℃、特には-30～0℃であるものが好ましい。

このような鉱物油系軟化剤の市販品としては、パラフィン系は出光興産社製ダイアナプロセスオイルPW90、PW100、PW380、PS32、PS90が挙げられ、ナフテン系は富士興産社製フッコールFLEX#1060N、#1150N、#1400N、#2040N、#2050Nが挙げられ、芳香族系は、富士興産社製フッコールAROMA#1、#3、#5が挙げられる。このうち、パラフィン系は出光興産社製ダイアナプロセスオイルPW90、PW100、PW380が好ましく用いられる。

この鉱物油系軟化剤(E1)の配合量は、熱可塑性エラストマーの混合物[(A1)と(B)の合計量]100質量部に対しては、0〜400質量部、好ましくは0〜350質量部、より好ましくは0〜300質量部である。熱可塑性エラストマーの混合物[(X)と(B)の合計量]100質量部に対しては、0〜300質量部、好ましくは0〜250質量部、より好ましくは0〜200質量部である。

[0053] 鉱物油系軟化剤は、重合時にEAO系共重合体(A1)又は油展ゴム(X)に添加してもよく、(A1)〜(D)、又は(X)〜(D)の動的熔融混練りに添加してもよく、(A1)〜(D)、又は(X)〜(D)を動的熔融混練りした後に別途熔融混練りして添加してもよく、添加方法は特に限定されない。

[0054] 各種添加剤(1):

この熱可塑性エラストマー組成物には、最終的に得られる本発明の成形品の機械的強度、柔軟性および成形性を阻害しない程度の量の下記に示す熱可塑性樹脂およびゴムから選ばれた高分子化合物や各種添加剤を含有させることができる。

[0055] かかる高分子化合物としては特に限定されず、種々のものを用いることができ、その具体例としては、アイオノマー、アミノアクリルアミド重合体、ポリエチレンおよびその無水マレイン酸グラフト重合体、ポリイソブチレン、エチレン−塩化ビニル重合体、エチレン−ビニルアルコール重合体、エチレン−酢酸ビニル共重合体、ポリエチレンオキサイド、エチレン−アクリル酸共重合体、ポリプロピレンおよびその無水マレイン酸グラフト重合体、アタクチックポリ−1−ブテン単独重合体、 α −オレフィン共重合体樹脂(プロピレン(50モル%以上含有)と他の α −オレフィン(エチレン、1−ブテン、1−ペンテン、1−ヘキセン、4−メチル−1−ペンテン、1−オクテン、1−デセンなど)との共重合体、1−ブテン(50モル%以上含有)と他の α −オレフィン(エチレン、プロピレン、1−ペンテン、1−ヘキセン、4−メチル−1−ペンテン、1−オクテン、1−デセンなど)との共重合体)、ポリイソブチレンおよびその無水マレイン酸グラフト重合体、塩素化ポリプロピレン、4−メチルペンテン−1樹脂、ポリスチレン、ABS樹脂、ACS樹脂、AS樹脂、AES樹脂、ASA樹脂、MBS樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ビニルアルコール樹脂、ビニルアセタール

樹脂、メチルメタアクリレート樹脂、フッ素樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリアクリル酸エステル、ポリアミド樹脂、エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴムおよびその無水マレイン酸グラフト重合体、エチレン・ α -オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴム、スチレン・ブタジエンゴムおよびその水添物、スチレン・ブタジエンゴムの水添物の無水マレイン酸グラフト重合体、ブタジエンゴムおよびその水添物、ブタジエンゴムの水添物の無水マレイン酸グラフト重合体、ポリイソブチレン-イソプレレン共重合体、イソプレングムおよびその水添物、イソプレングムの水添物の無水マレイン酸グラフト重合体、スチレン・イソプレングムおよびその水添物、スチレン・イソプレングムの水添物の無水マレイン酸グラフト重合体、ニトリルゴムおよびその水添物、アクリルゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴム、ブチルゴム、天然ゴム、塩素化ポリエチレン系熱可塑性エラストマー、シンジオタクチック1, 2-ポリブタジエン、スチレン・ブタジエンブロック共重合体の水添物、スチレン・イソプレレン共役ジエン系ブロック共重合体の水添物、単純ブレンド型オレフィン系熱可塑性エラストマー、インプラント型オレフィン系熱可塑性エラストマー、動的架橋型オレフィン系熱可塑性エラストマー、ポリ塩化ビニル系熱可塑性エラストマー、ポリウレタン系熱可塑性エラストマー、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマー、フッ素系熱可塑性エラストマーが挙げられ、特にポリプロピレン、プロピレン・ブテン-1共重合体樹脂などの結晶性/非晶性 α -オレフィン重合体が好ましい。

尚、これらの高分子化合物の中で、結晶性ポリプロピレンが特に好ましい。

[0056] これらの高分子化合物は、一種単独でまたは二種以上組み合わせて用いることができる。

高分子化合物の使用割合は、特定の官能基含有共重合体100質量部に対し、300質量部以下、好ましくは1〜200質量部である。なお、結晶性ポリプロピレンを用いる場合の使用割合は、特定の官能基含有共重合体100質量部に対し、50質量部以下が好ましく、さらに好ましくは1〜20質量部、特に好ましくは1〜10質量部である。

[0057] 各種添加剤(2):

さらに、各種添加剤としては、例えば、酸化防止剤、帯電防止剤、ブロッキング剤、シール性改良剤、滑剤、老化防止剤、熱安定剤、耐候剤、金属不活性剤、紫外線吸

収剤、光安定剤、銅害防止剤などの安定剤、防菌・防かび剤、分散剤、可塑剤、結晶核剤、難燃剤、粘着付与剤、発泡助剤、酸化チタン、カーボンブラックなどの着色剤、顔料、フェライトなどの金属粉末、ガラス繊維、金属繊維などの無機繊維、炭素繊維、アラミド繊維などの有機繊維、複合繊維、チタン酸カリウムウィスカーなどの無機ウィスカー、ガラスビーズ、ガラスパール、ガラスフレーク、アスベスト、マイカ、炭酸カルシウム、タルク、湿式シリカ、乾式シリカ、アルミナ、アルミナシリカ、ケイ酸カルシウム、ハイドロタルサイト、カオリン、けい藻土、グラファイト、軽石、エボ粉、コットンフロック、コルク粉、硫酸バリウム、フッ素樹脂、ポリマービーズなどの充填剤またはこれらの混合物、ポリオレフィンワックス、セルロースパウダー、ゴム粉、木粉などの充填剤、低分子量ポリマーなどを含有させることができる。

[0058] 熱可塑性エラストマー組成物の調製方法:

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、上記(A1)～(E1)成分、又は(X)～(E1)成分を、連続式または密閉式の溶融混練機に供給し、動的に熱処理することで得られる。

[0059] 上記「動的に熱処理する」とは、剪断力を加えることおよび加熱することの両方を行うことをいう。この動的熱処理は、例えば、溶融混練装置を用いて行うことができ、溶融混練装置で行う処理は、バッチ式でも連続式であってもよい。

このうち、溶融混練を行うことのできる装置としては、例えば、開放型のミキシングロール、非開放型のバンバリーミキサー、一軸押出機、二軸押出機、連続式混練機、加圧ニーダーなどの装置を挙げることができる。これらのうち、経済性、処理効率などの観点から連続式の装置(一軸押出機、二軸押出機、連続式混練機)を用いることが好ましい。

[0060] 上記連続式の装置としては、上記熱可塑性エラストマー組成物の存在下で溶融混練することができるならば特に限定されないが、これらのうち、二軸押出機が好ましく用いられ、さらには L/D (スクリー有効長さ L と外径 D との比)が好ましくは30以上、より好ましくは36～60の二軸押出機が好ましく用いられる。二軸押出機としては、例えば、2本のスクリーが噛み合うもの、噛み合わないものなどの任意の二軸押出機を使用することができるが、2本のスクリーの回転方向が同一方向でスクリーが噛

み合うものがより好ましい。

- [0061] このような二軸押出機としては、池貝社製PCM、神戸製鋼所社製KTX、日本製鋼所社製TEX、東芝機械社製TEM、ワーナー社製ZSK(いずれも商標)などが挙げられる。

また、上記連続式混練機としては、 L/D (スクリー有効長さ L と外径 D との比)は、好ましくは5以上、より好ましくは $L/D10$ のものが好ましく用いられる。連続式混練機としては、例えば、2本のスクリーが噛み合うもの、噛み合わないものなどの任意の連続式混練機を使用することができるが、2本のスクリーの回転方向が異方向でスクリーが噛み合うものがより好ましい。このような連続式混練機としては、神戸製鋼所社製ミクストロンKTX・LCM・NCM、日本製鋼所社製CIM・CMP(いずれも商標)などが挙げられる。

さらに、上記の連続式の装置を2台以上組み合わせ連結して使用してもよい。

- [0062] 動的熱処理におけ処理温度は、 $120\sim 350^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $150\sim 290^{\circ}\text{C}$ であり、処理時間は20秒間～320分間、好ましくは30秒間～25分間である。また、混合物に加える剪断力は、ずり速度で $10\sim 20,000/\text{sec}$ 、好ましくは $100\sim 10,000/\text{sec}$ である。

- [0063] 熱可塑性エラストマー組成物の成形品：

熱可塑性エラストマー組成物成形品の成形方法としては、特に限定されず、例えば押出成形法、カレンダー成形法、溶剤キャスト法、射出成形法、真空成形法、パウダースラッシュ成形法および加熱プレス法を好適に利用することができる。

また、ゴム、プラスチック、本発明以外の熱可塑性エラストマー組成物、ガラス、金属、布および木材などと積層、接合した成形品であってもよい。

- [0064] ここで、ゴムとしては、エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴムおよびその無水マレイン酸グラフト重合体、エチレン・ α -オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴム、スチレン・ブタジエンゴム、Ni触媒重合ブタジエンゴム、イソpreneゴム、ニトリルゴムおよびその水添物、アクリルゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴム、ブチルゴム、天然ゴムなどが挙げられる。

プラスチックとしては、アイオノマー、アミノアクリルアミド重合体、ポリエチレンおよび

その無水マレイン酸グラフト重合体、ポリイソブチレン、エチレン塩化ビニル重合体、エチレンビニルアルコール重合体、エチレン酢酸ビニル共重合体、ポリエチレンオキサイド、エチレンアクリル酸共重合体、ポリプロピレンおよびその無水マレイン酸グラフト重合体、ポリイソブチレンおよびその無水マレイン酸グラフト重合体、塩素化ポリプロピレン、4-メチルペンテン-1樹脂、ポリスチレン、ABS樹脂、ACS樹脂、AS樹脂、AES樹脂、ASA樹脂、MBS樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ビニルアルコール樹脂、ビニルアセタール樹脂、メチルメタアクリレート樹脂、フッ素樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリアクリル酸エステル、ポリアミド樹脂、ポリウレタン、ポリイミド、ポリ尿素樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、ポリブテン-1、メチルペンテン樹脂、ポリアクリロニトリルなどが挙げられる。

- [0065] 熱可塑性エラストマーとしては、塩素化ポリエチレン系熱可塑性エラストマー、シンジオタクチック-1, 2ポリブタジエン、単純ブレンド型オレフィン系熱可塑性エラストマー、インプラント型オレフィン系熱可塑性エラストマー、動的架橋型オレフィン系熱可塑性エラストマー、ポリ塩化ビニル系熱可塑性エラストマー、ポリウレタン系熱可塑性エラストマー、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマー、フッ素系熱可塑性エラストマー、スチレン・ブタジエンゴムの水添物、スチレン・ブタジエンゴムの水添物の無水マレイン酸グラフト重合体、ブタジエンゴムの水添物、ブタジエンゴムの水添物の無水マレイン酸グラフト重合体、イソプレンゴムの水添物、イソプレンゴムの水添物の無水マレイン酸グラフト重合体、スチレン・イソプレンゴムの水添物、スチレン・イソプレンゴムの水添物の無水マレイン酸グラフト重合体、スチレン・ブタジエンブロック共重合体の水添物、スチレン・イソプレンブロック共重合体の水添物などが挙げられる。

- [0066] 金属としては、ステンレス、アルミニウム、鉄、銅、ニッケル、亜鉛、鉛、錫や、自動車、船舶、家電製品などで使用されているニッケル-亜鉛合金、鉄-亜鉛合金、鉛-錫合金などの合金類などが挙げられる。

実施例

[0067] 以下、本発明を実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に何ら制約されるものではない。

なお、実施例中、部および%は特に断らないかぎり質量基準である。

また、実施例中の各種の測定は、下記の方法によった。

[0068] 熱可塑性エラストマーの評価:

得られた熱可塑性エラストマー組成物の流動性をメルトフローレートとして、JIS K 7210に準拠して230℃、98N荷重にて測定した。

得られた熱可塑性エラストマーの射出成形シートを用いて、硬度、引張破断強度、引張破断伸び、圧縮永久歪み、及び鉱物油系軟化剤を添加した熱可塑性エラストマー組成物についてはオイルブリード性を下記方法により各々評価した。

[0069] 硬度:

柔軟性の指標として、JIS K6253に準拠して測定した。

引張破断強度および引張破断伸び:

JIS K6251に準拠して測定した。

圧縮永久歪み:

ゴム弾性の指標として、JIS K6262に準拠し、70℃、22時間、および80℃、22時間の2条件で測定した。

オイルブリード性:

圧縮永久歪み用試験片(JIS K6262準拠)を用い、80℃、50%圧縮、72時間の条件でオイルブリード性を目視評価した。

○; 鉱物油系軟化剤のブリードなし

×; 鉱物油系軟化剤のブリードあり

[0070] 押出加工性:

ラボプラストミル押出機(東洋精機社製、外径=20mm、L/D=25)を用いて、下記条件にて平板押出(口金部幅25mm、厚み1.5mm)を行い、その外観を目視で評価した。表面が平滑でエッジあるものは○、それ以外は全て×とした。

シリンダーC1温度設定=180℃

シリンダーC2温度設定=190℃

シリンダーC3温度設定=210℃

ダイ温度設定=205℃

スクリー回転数:40rpm

[0071] 実施例1(熱可塑性エラストマー組成物の作製)

以下に示すEAO系共重合体(A)又は油展共重合ゴム(X)、結晶性ポリエチレン樹脂(B)、第一の水添ブロック共重合体(C)、第二の水添ブロック共重合体(D)、及びその他の添加剤を表1の配合割合で予め150℃に加熱した加圧型ニーダー(容量10リットル、モリヤマ社製)に投入し、結晶性ポリエチレン樹脂が熔融して各配合成分が均一に分散するまで40rpm(ずり速度200/sec)、15分間混練した。

得られた熔融状態の組成物を、フィーダールーダー(モリヤマ社製)にて200℃の温度設定でペレット化した。

評価結果は、表1に示す。

[0072] (1)EAO系共重合体(A)又は油展EAO共重合体(X)

・非油展共重合ゴム(A1):エチレン/プロピレン/5-エチリデン-2-ノルボルネン三元共重合体、エチレン含量66質量%、5-エチリデン-2-ノルボルネン含量4.5質量%、極限粘度2.8

・油展共重合ゴム(X):エチレン/プロピレン/5-エチリデン-2-ノルボルネン三元共重合体、エチレン含量66質量%、5-エチリデン-2-ノルボルネン含量4.5質量%、極限粘度4.6、パラフィン系軟化剤含有量50質量%

[0073] (2)結晶性ポリエチレン樹脂(B)

線状低密度ポリエチレン(LLDPE)(日本ポリケム社製、品名「ノバテックLL UF4 23」、結晶化度40%、DSCによる融点124℃、メルトフローレート(MFR)(190℃、21N)2.0g/10分)。

[0074] (3)第一の水添ブロック共重合体(C)

下記に示す方法で得られたものである。

窒素置換された内容積50リットルの反応容器に、シクロヘキサン(24kg)、テトラヒドロフラン(1g)、1,3-ブタジエン(1200g)、及びn-ブチルリチウム(3.3g)を加え、70℃からの断熱重合を行った。反応完結後、温度を5℃としてテトラヒドロフラン(340g

)及び1, 3-ブタジエン(2800g)を添加して断熱重合した。30分後、メチルジクロロシラン(2. 3g)を添加し、15分反応を行った。

- [0075] 反応が完結したのち、水素ガスを0. 4MPa-Gの圧力で供給し、20分間攪拌し、リビングアニオンとして生きているポリマー末端リチウムと反応させ、水素化リチウムとした。

反応溶液を90℃にし、テトラクロロシラン(7. 2g)を添加し、約20分間攪拌した後、チタノセン化合物を主体とした水添触媒を加え、水素圧0. 8MPaで2時間水添反応を行った。

水素の吸収が終了した時点で、反応溶液を常温、常圧に戻して反応容器より抜き出し、次いで反応溶液を水中に攪拌投入して溶媒を水蒸気蒸留により除去することによって、水素添加ジエン系重合体であるA-B-A構造(Aは1, 2-ビニル結合含量の少ないポリブタジエン、Bは1, 2-ビニル結合含量の多いポリブタジエン)の水添ブロック重合体を得た。

- [0076] 得られた水添共役ジエン系ブロック共重合体の水添率は99%、重量平均分子量は30万、水添前ポリマーの1段目のポリブタジエンAブロックのビニル結合含量は15%(片末端当たり)、水添前ポリマーの2段目のポリブタジエンBブロックのビニル結合含量は78%であった。また、水添後ポリマーの230℃、21. 2Nで測定したメルトフローレートは2. 5g/10minであった。

- [0077] (4)第二の水添ブロック共重合体(D)

(D-1)スチレン・ブタジエン・イソプレン水添ジエン共重合体、クラレ社製、商品名「セプトン4077」、スチレン含量30質量%、比重0. 91、水添率98%、トルエン溶液粘度(30℃、濃度5質量%)300mPa・s、メルトフローレート(230℃、21. 2N)は流動せず測定不能。

(D-2)スチレン・ブタジエン水添ジエン共重合体、クラレ社製、商品名「セプトン8006」、スチレン含量30質量%、比重0. 91、水添率98%、トルエン溶液粘度(30℃、濃度5質量%)42mPa・s、メルトフローレート(230℃、21. 2N)は流動せず測定不能。

- [0078] (5)その他の添加剤

- ・結晶性ポリプロピレン; 日本ポリケム社製、品名「BC5CW」、結晶化度70%
- ・パラフィン系軟化剤; 出光興産社製、商品名「ダイアナプロセスオイルPW380」
- ・老化防止剤; チバススペシャルティケミカルズ社製、品名「イルガノックス1010」

[0079] [表1]

	実施例					比較例			
	1	2	3	4		1	2	3	4
非油展共重合ゴム (A1)	46					100	70	80	
油展共重合ゴム (X)		55	60	55					70
結晶性ポリエチレン樹脂 (B)	16	15	20	15			30		20
水添ブロック共重合体 (C)	18	10	10	10				20	10
水添ブロック共重合体 (D-1)	20	20	10						
水添ブロック共重合体 (D-2)									
結晶性ポリプロピレン	8	2	2	2	20				2
鉱物油系軟化剤	10								
老化防止剤	0.2	0.2	0.2	0.2		0.2	0.2	0.2	0.2
MFR (230°C×98N) [g/10min]	3	3	4	2			4		8
硬度 (デュローA)	77	64	67	64		55	75	62	65
引張破断強度 [MPa]	12.1	12.7	11.2	11.5		3.1	7.5	4.5	7.9
引張破断伸度 [%]	920	1140	1190	1130		1260	940	1000	1370
圧縮永久歪み (70°C×22hr) [%]	40	36	35	36		100	78	80	41
圧縮永久歪み (80°C×22hr) [%]	45	40	40	41		100	85	89	48
比重	0.89	0.89	0.89	0.89		0.86	0.89	0.89	0.883
オイルブリード性	○	○	○	○		—	—	—	×
押出加工性	○	○	○	○		×	○	×	○

[0080] 表1に示す結果から明らかなように、実施例1〜4の熱可塑性エラストマー組成物は

、柔軟性(硬度)、機械的物性(破断強度・伸度)、ゴム弾性(圧縮永久歪み)および耐オイルブリード性に優れる。一方、比較例1〜3の熱可塑性エラストマー組成物は、機械的強度、ゴム弾性に劣り、(D)成分を含有しない比較例4は、機械的強度、耐オイルブリード性に劣る。

産業上の利用可能性

[0081] 本発明の熱可塑性エラストマー組成物及びその成形品は、柔軟性、ゴム弾性(反発弾性、圧縮永久歪み)に優れているので、自動車のバンパー、外装用モール、ウィンドシール用ガスケット、ドアシール用ガスケット、トランクシール用ガスケット、ルーフサイドレール、エンブレム、インナーパネル、ドアトリム、コンソールボックスなどの内外装表皮材、ウェザーストリップなど、耐傷付性の必要とされるレザーシート、航空機・船舶用のシール材および内外装表皮材など、土木・建築用のシール材、内外装表皮材あるいは防水シート材など、一般機械・装置用のシール材など、弱電部品・水道のパッキン、燃料電池スタック中のシール材、表皮材あるいはハウジングなど、鉄道用軌道パッド、情報機器用ロール、クリーニングブレード、電子部品用フィルム、半導体および液晶表示装置などのフラットパネルディスプレイ(FPD)製造工程の保護フィルム、シール材、写真などの画像保護膜、建材用化粧フィルム、医療用機器部品、電線、日用雑貨品、スポーツ用品などの一般加工品に幅広く利用することができる。

請求の範囲

- [1] (A1)エチレン・ α -オレフィン系共重合体20〜90質量部、
(B)結晶性ポリエチレン系樹脂1〜40質量部、
(C)両末端が1, 2-ビニル結合含量25%以下の共役ジエン重合体ブロックであり、中間ブロックが1, 2-ビニル結合含量25%を超える共役ジエン重合体ブロックであるブロック共重合体を水素添加してなる水添ブロック共重合体1〜30質量部、及び
(D)少なくとも2つの(1)ビニル芳香族重合体ブロック、及び少なくとも1つの(2)共役ジエン重合体ブロック、またはビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物との共重合体ブロックとを含有するブロック共重合体を水素添加してなる水添ブロック共重合体1〜40質量部〔但し、(A1)、(B)、(C)及び(D)の合計量100質量部〕に対し、
(E1)鉱物油系軟化剤0〜400質量部
を含有してなる熱可塑性エラストマー組成物。
- [2] (X) (A2)エチレン・ α -オレフィン系共重合体20〜80質量%及び(E2)鉱物油系軟化剤20〜80質量%〔但し、(A2) + (E2) = 100質量%〕からなる油展ゴム20〜90質量部、
(B)結晶性ポリエチレン系樹脂1〜40質量部、
(C)両末端が1, 2-ビニル結合含量25%以下の共役ジエン重合体ブロックであり、中間ブロックが1, 2-ビニル結合含量25%を超える共役ジエン重合体ブロックであるブロック共重合体を水素添加してなる水添ブロック共重合体1〜30質量部、及び
(D)少なくとも2つの(1)ビニル芳香族重合体ブロック、及び少なくとも1つの(2)共役ジエン重合体ブロック、またはビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物との共重合体ブロックとを含有するブロック共重合体を水素添加してなる水添ブロック共重合体1〜40質量部〔但し、(X)、(B)、(C)及び(D)の合計量100質量部〕に対し、
(E1)鉱物油系軟化剤0〜300質量部
を含有してなる熱可塑性エラストマー組成物。
- [3] 動的に熱処理されてなる請求項1又は2に記載の熱可塑性エラストマー組成物。
- [4] さらに結晶性ポリプロピレンを含有してなる請求項1〜3のいずれか一項に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

- [5] 前記(A1)、(A2)エチレン・ α -オレフィン系共重合体が、デカリン溶媒中135℃で測定したときの極限粘度 $[\eta]$ 3.5～6.8dl/gである請求項1～4のいずれか一項に記載の熱可塑性エラストマー組成物。
- [6] 前記(C)水添ブロック共重合体が、両末端ブロックと中間ブロックの合計を100質量部とした場合に、両末端ブロックが5～90質量部、中間ブロックが10～95質量部であり、水素添加前に含まれる共役ジエン部分の二重結合の少なくとも80%が飽和され、数平均分子量が5万～70万である請求項1～5のいずれか一項に記載の熱可塑性エラストマー組成物。
- [7] 前記(D)水添ブロック共重合体が、(F)ビニル芳香族化合物からなる重合体ブロックと、(G)イソプレンとブタジエン由来の構造単位からなる、鎖中の不飽和結合の80%以上が水素添加された重合体ブロック及び／又は(H)ブタジエンからなる、鎖中の不飽和結合の80%以上が水素添加された重合体ブロックで構成され、(F)－(G)－(F)型、もしくは(F)－(H)－(F)型水添ブロック共重合体である請求項1～5のいずれか一項に記載の熱可塑性エラストマー組成物。
- [8] 請求項1～7のいずれか一項に記載の熱可塑性エラストマー組成物を成形してなる成形品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000089

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08L23/08, 23/04, 53/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08L1/00-101/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-187499 A (Nishikawa Rubber Co., Ltd.), 02 July, 2002 (02.07.02), Claims (Family: none)	1-8
A	JP 2001-341589 A (JSR Corp.), 11 December, 2001 (11.12.01), Claims (Family: none)	1-8
A	JP 2000-143889 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 26 May, 2000 (26.05.00), Claims (Family: none)	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 February, 2005 (16.02.05)

Date of mailing of the international search report
08 March, 2005 (08.03.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000089

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-43565 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 16 February, 1999 (16.02.99), Claims & EP 881259 A & AU 712107 B & KR 280282 B & US 6214934 B	1-8
A	JP 9-302156 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 25 November, 1997 (25.11.97), Claims (Family: none)	1-8
A	JP 8-27330 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 30 January, 1996 (30.01.96), Claims (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C08L23/08, 23/04, 53/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C08L1/00-101/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-187499 A(西川ゴム工業株式会社)2002.07.02 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-8
A	JP 2001-341589 A(ジェイエスアール株式会社)2001.12.11 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-8
A	JP 2000-143889 A(旭化成工業株式会社)2000.05.26 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16.02.2005

国際調査報告の発送日

08.3.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉澤 英一

4 J

9543

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 11-43565 A(三井化学株式会社)1999. 02. 16 特許請求の範囲&EP 881259 A&AU 712107 B&KR 280282 B&US 621493 4 B	1-8
A	JP 9-302156 A(日本合成ゴム株式会社)1997. 11. 25 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-8
A	JP 8-27330 A(日本合成ゴム株式会社)1996. 01. 30 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-8